## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

08-024576

(43) Date of publication of application: 30.01.1996

(51)Int.CI.

B01D 53/86

C10L 3/10

(21)Application number: 06-202615

(71)Applicant: YAMAHA MOTOR CO LTD

(22)Date of filing:

26.08.1994

(72)Inventor: MOROZUMI NAOHIRO

KAZUTA HISASHI

(30)Priority

Priority number: 06122088

Priority date: 12.05.1994

Priority country: JP

## (54) DEODORIZING METHOD IN GAS ENGINE AND DEVICE THEREFOR

### (57)Abstract:

PURPOSE: To suppress the corrosion of a combustion chamber, an evacuation passage and a lubricating part by using plural catalysts capable of removing at least one kind of a malodor component among malodor components in accordance with the kinds of the malodor components to remove the malodor components before a gaseous fuel containing at least two kinds of the malodor components is introduced into a gas engine. CONSTITUTION: The malodor components are removed by using the plural catalysts (e.g. Cu-H ion exchange zeolite-based catalyst, Mn oxide-ceramic- -based catalyst) capable of removing at least one kind of the malodor component among the components in accordance with the kinds of the malodor components before the gaseous fuel containing at least two kinds of malodor components (e.g. mercaptanes, linear sulfides) is introduced into the gas engine. As a result, the formation of oxides in the gas engine is prevented, the corrosion of the combustion chamber, the evacuation passage and the lubricating part is suppressed and the durability of the engine is improved.

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

27.08.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

# 特開平8-24576

(43)公開日 平成8年(1996)1月30日

C 1 0 L 3/10	ZAB	B 0 1 D	
		БОІБ	53/ 36 ZAB H
	6958 — 4 H	C 1 0 L	3/ 00 ZAB B
		審査請求	未請求 請求項の数14 OL (全 10 頁)
(21)出願番号 特願刊	¥6−202615	(71)出願人	000010076
(	- t- ( ) - T		ヤマハ発動機株式会社
(22)出願日 平成 (	6年(1994) 8月26日	(72)発明者	静岡県磐田市新貝2500番地 両角 直洋
(31)優先権主張番号 特願平	¥6−122088	(12) 光明省	静岡県磐田市新貝2500番地 ヤマハ発動機
	(1994) 5月12日		株式会社内
(33)優先権主張国 日本	(JP)	(72)発明者	数田 久
			静岡県磐田市新貝2500番地 ヤマハ発動機 株式会社内
		(74)代理人	弁理士 平木 祐輔 (外2名)

### (54) 【発明の名称】 ガスエンジンにおける脱臭方法及び脱臭装置

## (57)【要約】

【構成】 少なくとも2種類の臭気成分を含有するガス 燃料をガスエンジンに導く前に、前記臭気成分のうち少なくとも1種類の臭気成分を除去可能な触媒を、前記臭気成分の種類に応じて複数用いることにより、前記臭気成分を除去することを特徴とする、ガスエンジンにおける脱臭方法。

【効果】 ガス燃料中の臭気成分を除去できるため、ガスエンジン中に酸化物が生成されるのを防ぐことができ、したがって、燃焼室や排気経路及び潤滑部の腐食を抑え、エンジンの耐久性を向上させることができる。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも2種類の臭気成分を含有するガス燃料をガスエンジンに導く前に、前記臭気成分のうち少なくとも1種類の臭気成分を除去可能な触媒を、前記臭気成分の種類に応じて複数用いることにより、前記臭気成分を除去することを特徴とする、ガスエンジンにおける脱臭方法。

【請求項2】 少なくとも2種類の臭気成分を含有するガス燃料をガスエンジンに導く前に、前記臭気成分のうち少なくとも1種類の臭気成分を除去可能な触媒を、前 10 記臭気成分の種類に応じて複数用いることにより、前記臭気成分を除去するとともに、三元触媒、酸化触媒又は還元触媒を用いて排気ガスを浄化することを特徴とする、ガスエンジンにおける脱臭方法。

【請求項3】 少なくとも2種類の臭気成分を含有するガス燃料をガスエンジンに導く前に、前記臭気成分のうち少なくとも1種類の臭気成分を除去可能な触媒を、前記臭気成分の種類に応じて複数用いることにより、前記臭気成分を除去するとともに、酸化触媒を用いて排気ガスを浄化し、さらに水に溶けるとアルカリ性を示す固体 20及び/又はアルカリ水溶液を用いて、刺激臭を除去することを特徴とする、ガスエンジンにおける脱臭方法。

【請求項4】 請求項1乃至3いずれか記載のガスエンジンにおける脱臭方法において、前記ガス燃料が、下記の化学式(1)

【化1】

で示される構造を有する化合物からなる第1の付臭剤 と、下記化学式(2)

【化2】

で示される構造を有する化合物からなる第2の付臭剤とを含有するものであり、前記第1の付臭剤に対する第1の触媒として、CuーHイオン交換ゼオライト系触媒、Mn酸化物ーセラミック系触媒、CuーMn触媒、ホプカライト触媒及びMnーFe系触媒からなる群から選ばれた少なくとも1種を用い、前記第2の付臭剤に対する第2の触媒として、Mn酸化物ーセラミック系触媒、C 40uーMn触媒、ホプカライト触媒及びMnーFe系触媒からなる群から選ばれた少なくとも1種を用い、前記第1の触媒と前記第2の触媒とを直列に配置することを特徴とする方法。

【請求項 5 】 請求項 4 記載のガスエンジンにおける脱臭方法において、第 1 の触媒としてのM n酸化物 - セラミック系触媒の比表面積が、 $10\sim150$   $M^2$  / g であり、第 2 の触媒としてのM n酸化物 - セラミック系触媒の比表面積が、 $50\sim200$   $M^2$  / g であることを特徴とする方法。

【請求項6】 請求項4又は5記載のガスエンジンにお 50

ける脱臭方法において、第1の触媒をガス燃料の流れ方 向上流側に配置することを特徴とする方法。

【請求項7】 請求項1乃至請求項6いずれか記載のガスエンジンにおける脱臭方法において、触媒を冷却することを特徴とする方法。

【請求項8】 請求項3記載のガスエンジンにおける脱臭方法において、前記水に溶けるとアルカリ性を示す固体が、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム及び炭酸ナトリウムからなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物であり、前記アルカリ水溶液が、水酸化カリウム水溶液、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カルシウム水溶液、炭酸カルシウム水溶液、炭酸ナトリウム水溶液がらなる群から選ばれた少なくとも1種のアルカリ水溶液であることを特徴とする方法。

【請求項9】 少なくとも2種類の臭気成分を含有するガス燃料をガスエンジンに導く燃料供給路に、前記臭気成分のうち少なくとも1種類の臭気成分を除去可能な触媒を臭気成分の種類に応じて複数設けたことを特徴とする、ガスエンジンにおける脱臭装置。

【請求項10】 請求項9記載のガスエンジンにおける 脱臭装置において、ガス燃料として臭気成分が下記の化 学式(1)

[化3]

$$-\overset{\mathsf{I}}{\mathsf{C}}-\mathsf{S}-\mathsf{H} \qquad \cdots \cdots (1)$$

で示される構造を有する化合物からなる第1の付臭剤 と、臭気成分が下記の化学式(2)

【化4】

30

$$-\overset{!}{c}-s-\overset{!}{c}-$$

で示される構造を有する化合物からなる第2の付臭剤とが含有されたものを用い、かつ触媒として燃料ガス中において主として前記化学式(1)の構造を有する化合物用の第1の触媒と、燃料ガス中において主として前記化学式(2)の構造を有する化合物用の第2の触媒とを用い、これら両触媒を直列に配置したことを特徴とする装置。

【請求項11】 請求項10記載のガスエンジンにおける脱 臭装置において、第1の触媒をガス燃料の流れ方向上流 側に配置したことを特徴とする装置。

【請求項12】 請求項9乃至11いずれか記載のガスエンジンにおける脱臭装置において、触媒を冷却したことを特徴とする装置。

【請求項13】 臭気成分を含有するガス燃料と空気とを混合し得るミキサーを有し、前記ミキサーにて混合した混合気を吸気ポートからシリンダ内に導くようにしたガスエンジンにおいて、前記ミキサーの上流側の燃料通路に、臭気成分を除去可能な触媒を配置することにより、前記臭気成分を除去することを特徴とする、ガスエンジ

した。

3

ンにおける脱臭方法。

【請求項14】 空気をシリンダに導くとともに、臭気成分を含有するガス燃料を、前記空気と独立してシリンダに導くようにガスエンジンを構成し、ガス燃料をシリンダへ供給する燃料通路に、臭気成分を除去可能な触媒を配置することにより前記臭気成分を除去することを特徴とする、ガスエンジンにおける脱臭方法。

[0000]

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、ガス漏れ対策として付 臭剤が添加されている都市ガスやプロパンガスのような ガスを燃料として使用するガスエンジンにおける脱臭方 法及び脱臭装置に関するものである。

[0002]

【従来の技術】従来、この種のガスエンジンに用いる脱臭装置としては、本出願人が先に提案した特願平5-56497号に開示されたものがある。この従来の脱臭装置は、ガスエンジンの燃料供給路中に触媒を介在させ、この触媒によってガス燃料中の臭気成分(付臭剤)を除20去する構造になっていた。しかるに、上述したように燃料供給路中に単に触媒を設けたのみでは、ガス燃料として付臭剤が複数種類混入されたものを使用すると、充分に脱臭することができない場合がある。

【0003】このように付臭剤の混入したガス燃料がガスエンジンに供給されると、燃焼室でSOrが発生してこれが水蒸気と結合し、燃焼室部の腐食などを引き起こしたり、排気経路の腐食などを引き起こす。また、クランク室に洩れるプローバイガス中に、付臭剤に起因するSOrが混ざると、ブローバイガス中の水蒸気と結合して酸となり、これがクランク室中の油とともに各部の潤滑部に送られ、潤滑部を腐食してしまう。さらに、排ガスの浄化のために三元触媒等を使用すると、当該SOrが負触媒となるため、前記触媒を用いた排ガス浄化ができないという問題もあった。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、ガス燃料中から付臭剤をより多く除去して燃焼室、排気経路及び潤滑部が腐食され難いようにするとともに、三元触媒や酸化触媒等を用いて排ガスを浄化し得るようにする 40 ことである。

[0005]

【課題を解決するための手段】上記課題に鑑み鋭意研究の結果、本発明者らは、2種以上の臭気成分を含有するガス燃料を用いる場合であっても、各々の臭気成分を個別に除去することのできる触媒を組み合わせることによって、実質的に全ての種類の臭気成分を除去することができ、エンジンの燃焼室、排気経路、潤滑部等の腐食を防止するとともに、三元触媒や酸化触媒等を用いて排ガスを浄化することができることを見出し、本発明を完成50

【0006】すなわち、本発明は、少なくとも2種類の 臭気成分を含有するガス燃料をガスエンジンに導く前 に、前記臭気成分のうち少なくとも1種類の臭気成分を 除去可能な触媒を、前記臭気成分の種類に応じて複数用 いることにより、前記臭気成分を除去することを特徴と する、ガスエンジンにおける脱臭方法である。

4

【0007】また、本発明は、前記のようにして臭気成分を除去するとともに、三元触媒、酸化触媒又は還元触媒を用いて排気ガスを浄化することを特徴とする、ガスエンジンにおける脱臭方法である。さらに、本発明は、前記のようにして臭気成分を除去するとともに、酸化触媒を用いて排気ガスを浄化し、さらに水に溶けるとアルカリ性を示す固体及び/又はアルカリ水溶液を用いて、刺激臭を除去することを特徴とする、ガスエンジンにおける脱臭方法である。さらにまた、本発明は、少なくとも2種類の臭気成分を含有するガス燃料をガスエンジンにおける脱臭気成分を除去可能な触媒を臭気成分の種類に応じて複数設けたことを特徴とする、ガスエンジンにおける脱臭装置である。

【0008】以下、本発明を詳細に説明する。本発明では、2種以上の臭気成分を含有するガス燃料に対して、各々の臭気成分を個別に除去することのできる触媒を組み合わせて用いることによって、実質的に全ての種類の臭気成分を除去することができる。ガス燃料としては、一般的に都市ガス又はプロパンガスが用いられるが、これらのガス燃料には、通常以下に示す2種類の付臭剤が微量混合されている。この2種類の付臭剤は、下記の化学式(1)

[0009]

【化5】

$$-\frac{1}{C}-S-H$$
 ·····(1)

【0010】で示される構造を有するメルカプタン類 (例えばターシャリープチルメルカプタン、i-プロピルメルカプタン、n-プロピルメルカプタン、3-メチル-3-ペンタンチオール等)からなるもの(以下、これを単に第1の付臭剤という)と、下記の化学式(2)

[0011]

[化6]

$$-\overset{1}{\overset{}{\text{c}}}-\overset{1}{\overset{}{\text{c}}}-\overset{1}{\overset{}{\text{c}}}-$$

【0012】で示される構造を有する鎖状スルフィド類、環状スルフィド類、鎖状ジメチルスルフィド、鎖状メチルエチルスルフィド、環状テトラヒドロチオフェン等からなるもの(以下、これを単に第2の付臭剤という)である。

【0013】第1の付臭剤を除去することのできる触媒 (以下、これを単に第1の触媒という)としては、Cu 10

- Hイオン交換ゼオライト系触媒、Mn酸化物ーセラミック系触媒、Cu-Mn触媒、ホプカライト触媒、Mn-Fe系触媒、Fe-Cu系複合酸化物触媒等を単独で、又は適宜組み合わせて用いることができる。Cu-Hイオン交換ゼオライト系触媒としては、例えば新日本製鉄製のHCYZを用いることができ、Mn酸化物ーセラミック系触媒としては、例えば堺化学工業製のSAP-1を用いることができ、ホプカライト触媒としては、例えばジーエルサイエンス製のホプカライトIIを用いることができる。

【0014】第2の付臭剤を除去することのできる触媒(以下、これを単に第2の触媒という)としては、Mn酸化物-セラミック系触媒、Cu-Mn触媒、ホプカライト触媒、Mn-Fe系触媒、Fe-Cu系複合酸化物触媒等を単独で、又は適宜組み合わせて用いることができる。Mn酸化物-セラミック系触媒としては、例えば堺化学工業製のSAP-10を用いることができ、ホプカライト触媒としては、例えばジーエルサイエンス製のホプカライトIを用いることができる。

【0015】第1の触媒と第2の触媒は、直列に組み合 20 わせて用いるのが好ましく、特に第1の触媒をガス燃料の流れ方向上流側に、第2の触媒をガス燃料の流れ方向下流側に配置して用いるのが好ましい。また、上記に具体的に記載の第1の触媒及び第2の触媒は、適宜組み合わせて使用することができる。例えば、第1の触媒に比表面積の小さいMn酸化物ーセラミック系触媒を用い、第2の触媒に比表面積の大きいMn酸化物ーセラミック系触媒を用いることができる。具体的には、Mn酸化物ーセラミック系触媒の比表面積が10~150M²/gであるものを第1の触媒として、Mn酸化物ーセラミック系触媒の比表面積が50~200M²/gであるものを第2の触媒として用いることができる。

【0016】上記第1の触媒と第2の触媒との適宜の組み合わせにより、上流側の触媒で化学構造的に除去し易い付臭剤を除去した後、下流側の触媒で化学構造的に除去し難い付臭剤を除去する。このようにするのが好ましい理由は以下の通りである。

【0017】1. 化学式(1)で示される付臭剤は化学 構造的に分解し易い。

- 2. 化学式(2)で示される付臭剤は化学構造的に化学式(1)で示される付臭剤より安定している。
- 3. 化学式(2)で示される付臭剤は燃料ガス、例えば 下記の化学式(3)で示されるプロパン

[0018]

【化7】

$$C-C-C$$

【0019】に近い構造になっているので、多量に存在するプロパンと化学式(2)で示される付臭剤とを触媒が区別できるようにする必要がある。なお、第1の触媒を下流側に、第2の触媒を上流側に配置する構成を採る 50

と、ガス燃料中の第1の付臭剤と第2の付臭剤との両方が上流側の第2の触媒に流入してこれに吸着されるが、第2の触媒では第1の付臭剤と第2の付臭剤との両方が吸着されると、第2の付臭剤を完全には除去できなくなるので、これが下流側に流出してしまう。すなわち、このときには第2の付臭剤の除去は完全には行われず、これが僅かに下流側の第1の触媒に流入することになる。第1の触媒では第2の付臭剤は除去できないので、結局、ガスエンジンに第2の付臭剤が供給されてしまう。従って前記のように、第1の触媒をガス燃料の流れ方向上流側に、第2の触媒をガス燃料の流れ方向下流側に配置して用いるのが好ましい。

6

【0020】触媒は、80℃以下の温度下で使用する。好ましくは、30℃以下で使用する。前記温度範囲から外れた状況下で使用すると、触媒活性が低下し、付臭剤を除去するのが困難となる。触媒をこのような温度下で使用するには、エンジンの冷却水によって冷却することができる。また、別途冷却装置を用いると、さらに効果があるため好ましい。触媒の使用形態としては、付臭剤を除去できればいかなる形態で用いてもよいが、付臭剤の除去効率を考慮して、ハニカム構造とするのが好ましい。また、触媒は、SV値を10²~10⁵ H⁻¹で使用し、好ましくは10²~10⁵ H⁻¹で使用する。

【0021】以上、2種類の付臭剤を含有するガス燃料を用いた場合の脱臭方法を説明したが、次に3種類の付臭剤を含有するガス燃料を用いた場合の脱臭方法を説明する。

【0022】ガス燃料の中でも、例えば都市ガス製造会 社が異なれば、3種類の付臭剤、即ちメルカプタン系付 臭剤、サルファイド系付臭剤及びチオフェン系付臭剤を 含有する場合がある。このようなガス燃料を用いた場合 は、メルカプタン系付臭剤に対する触媒(触媒a)とし て、Cu-Hイオン交換ゼオライト系触媒、Mn酸化物 -セラミック系触媒、Cu-Mn触媒、ホプカライト触 媒、Mn-Fe系触媒等、サルファイド系付臭剤に対す る触媒(触媒b)として、Mn酸化物-セラミック系触 媒、Cu-Mn触媒、ホプカライト触媒、Mn-Fe系 触媒等、チオフェン系付臭剤に対する触媒(触媒c)と して、Mn酸化物-セラミック系触媒、Cu-Mn触 媒、ホプカライト触媒、Mn-Fe系触媒等を用いるの が好ましく、また、サルファイド系付臭剤及びチオフェ ン系付臭剤の両者を除去できる触媒(触媒d)として、 Mn酸化物-セラミック系触媒、ホプカライト触媒、M n-Fe系触媒等を使用することもできる。

[0023] 触媒 a, b, cを使用する場合は、ガス燃料の流れ方向上流側から、触媒 a, b, cの順に直列に配置するのが好ましく、触媒 a, dを使用する場合は、ガス燃料の流れ方向上流側から、触媒 a, dの順に直列に配置するのが好ましい。次に、本発明のガスエンジンにおける脱臭方法を、フローチャートを参照して説明す

る。

【0024】図1は、本発明の第1の実施例による脱臭方法を示すフローチャートである。図1において、Aはゼロガバナ、Bは付臭剤除去装置、Cはミキサー、Dはエンジン、Eは触媒を表す。本実施例では、燃料ガスは、ゼロガバナAによって圧力を調整された後、付臭剤除去装置Bによって付臭剤が除かれ、ミキサーCにより空気と混合される。そしてエンジンD内で燃焼して排気ガスとなり、その後触媒EによってCO、HC、NOr等が除去され、浄化される。付臭剤除去装置Bとしては、前述した触媒を複数組み合わせたものを使用すればよい。

【0025】触媒Eとしては、排気ガスを浄化できるものであればいかなる種類のものを用いてもよいが、通常は三元触媒、酸化触媒又は還元触媒を用いることができる。従来のように、付臭剤を除去していない燃料ガスを用いると、燃焼室で発生したSOェが負触媒となるという問題があったが、本発明のように付臭剤を除去することにより、前記触媒を用いることができる。

【0026】三元触媒としては、例えば、Pt/Pd/ 20 Rh系触媒、Pt/Pd系触媒、Pt/Rh系触媒、P d/Rh系触媒等が挙げられる。酸化触媒としては、例 えば、ゼオライト触媒、Al2O3触媒、Pt触媒、Pd 触媒、Pt/Pd系触媒、Au系触媒等が挙げられる。 環元触媒としては、例えば、Pt/Al2O3触媒、Cu -ZSM-5触媒、ペロプスカイト系触媒、Au系触媒 等が挙げられる。なお、燃料ガス中の臭気成分の濃度 は、混合気中の臭気成分の濃度よりもはるかに高い(可 燃混合気割合が仮に燃料1:空気14とすると、混合気中 の臭気成分の濃度は、混合前の1/15となってしまう) ため、本実施例のように、空気と燃料ガスとを混合する 前、即ちミキサーCより上流に付臭剤除去装置Bを配置 することにより、ミキサーCより下流に配置する場合よ りも、効率良く臭気成分(付臭剤)を除去することがで きる。

【0027】図2は、本発明の第2の実施例による脱臭方法を示すフローチャートである。本実施例では、燃料ガスは、ゼロガバナAによって圧力を調整された後、ミキサーCにより空気と混合され、次いで付臭剤除去装置Bによって付臭剤が除かれる。そしてエンジンD内で燃焼して排気ガスとなり、その後触媒EによってCO、HC、NOr等が除去され、浄化される。このように、空気と混合された後においても、燃料ガス中の付臭剤は除去することができる。

【0028】図3は、本発明の第3の実施例による脱臭方法を示すフローチャートである。図3において、Fは熱交換器、Gは刺激臭除去装置を表す。本実施例では、燃料ガスは、ゼロガバナAによって圧力を調整された後、付臭剤除去装置Bによって付臭剤が除かれ、ミキサーCにより空気と混合される。そしてエンジンD内で燃 50

Я

焼して排気ガスとなり、その後触媒E'によって浄化される。次いで、熱交換器Fにより冷却され、刺激臭除去装置Gにより刺激臭が除去される。本実施例のように排気ガスを冷却することにより、排気管等の熱応力緩和を図ることができる。この冷却は、エンジンの冷却水によって行うことができる。また、排気ガスには、通常NO、、有機酸等、刺激臭の原因となる酸性物質が含まれているため、本実施例ではこれらを除去する。これら酸性物質を除去するには、水に溶けるとアルカリ性を示す固体や、アルカリ水溶液、又はそれらを組み合わせて使用すればよい。

【0029】水に溶けるとアルカリ性を示す固体としては、例えば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸ナトリウム等が挙げられ、前記炭酸カルシウムとしては、方解石、石灰石、サンゴ等を用いることができる。また、アルカリ水溶液としては、水酸化カリウム水溶液、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カルシウム水溶液、炭酸カルシウム水溶液、炭酸ナトリウム水溶液等を用いることができる。

[0030] 前記固体を使用する場合は、粉状体、球状体、ハニカム形状等、所望の形状で用いればよく、粉状体のようにガスの通過により拡散するおそれのあるものの場合には、フィルター等を適宜使用すればよい。一方、水溶液を使用する場合は、当該水溶液中に排気ガスを直接通すように用いればよい。このような処理を施すことにより、排気ガスの刺激臭を除去することができる。

【0031】図4は、本発明の第4の実施例による脱臭方法を示すフローチャートである。本実施例では、燃料ガスは、ゼロガバナAによって圧力を調整された後、ミキサーCにより空気と混合され、次いで付臭剤除去装置Bによって付臭剤が除かれる。そしてエンジンD内で燃焼して排気ガスとなり、その後触媒E'によって浄化される。次いで、熱交換器Fにより冷却され、刺激臭除去装置Gにより刺激臭が除去される。

[0032] 本実施例においても、第2の実施例と同様に、空気と混合された後であっても、燃料ガス中の付臭剤は除去することができる。次に、本発明のガスエンジンにおける脱臭装置について説明する。図5は本発明に係る脱臭装置を採用したガスエンジン式空調装置の一実施例を示す構成図、図6は付臭剤が除去される様子を示すグラフである。

【0033】図5において、1は水冷式4サイクル型のガスエンジン、2はこのガスエンジン1を動力源として構成された空調装置である。前記ガスエンジン1は、ガス燃料送給管3から供給される都市ガス、プロパンガス等のガス燃料をシリンダ4内で燃焼爆発させ、排気管5に排出する構造になっており、クランク軸6に空調装置2が連結されている。

) 【0034】7はこのガスエンジン1のピストン、8は

10

吸・排気弁を駆動するための動弁装置、9は点火プラグ、10はクランク室に潤滑油を溜めるためのオイルパンである。このオイルパン10に溜められた潤滑油は、オイルポンプ11により吸い出されてオイルフィルター12によって異物が除去された後、クランク軸6の軸受部分や動弁装置9等に供給されるように構成されている。また、このガスエンジン1から排出された排気ガスは、排気管5に接続された排気熱交換器5aを介して大気中に排出されるようになっている。

【0035】排気熱交換器5aは後述するエンジン冷却 10 水によって排気ガスを冷却する構造になっている。また、この排気熱交換器5aにはドレイン水通路5bを介して中和器5cが接続され、排気熱交換器5a内に溜まった酸性のドレイン水が中和器5cで中和された後に排出されるように構成されている。

【0036】前記ガスエンジン式空調装置2は、クランク軸6によって駆動されてフレオン、アンモニア、ハイドロカーボン等の冷媒を圧縮する圧縮機13と、凝縮器14と、膨張弁15と、蒸発器16とからなる冷媒回路を備えている。この冷媒回路においては、冷媒は圧縮機2013によって圧縮されて高圧ガスとなり、凝縮器14において凝縮液化されて凝縮熱を放熱する。放熱によって液化した冷媒は、膨張弁15において膨張され、一部がガス化した低圧低温の冷媒となって、蒸発器16においてファン16aにより強制送風される外気から熱を吸収してこれを冷却する。吸熱によってガス化した冷媒は、再び圧縮機13に戻って上記のサイクルを繰り返す。

【0037】ガスエンジン1にガス燃料を供給する燃料供給装置は、ガス供給管21に接続されたガス元栓22と、このガス元栓22から流出するガス燃料をガスエン 30ジン1に供給するに当たり最適な圧力に減圧させる圧力調整器、即ちゼロガバナ23と、この圧力調整器23と前期ガス燃料送給管3との間に介装された脱臭装置24とから構成されている。

【0038】前記ガス元栓22は、ガス漏れ検知器26を有する緊急ガス遮断装置25が接続されており、機関室27内にガス漏れが生じたときに緊急ガス遮断装置25によって閉動作されるように構成されている。なお、ガス漏れ検知器26はガスセンサーからなり、機関室27内であって脱臭装置24の近傍に配置されている。ガ40スセンサーは、赤外線吸収式、光干渉方式、半導体方式、熱伝導方式等の従来一般に施用されているものである。本発明で使用することのできるガス燃料は前述したとおりであるが、本実施例では、第1の付臭剤としてターシャリープチルメルカプタンを含有し、第2の付臭剤としてジメチルスルフィドを含有するガス燃料を用いる例について説明する。

【0039】脱臭装置24は、内部がガス燃料通路となる内筒31と、この内筒31の外周部を覆う外筒32とによって二重管構造になっている。そして、内筒31内 50

に第1の触媒33及び第2の触媒34が装填され、この内筒31の上流側端部が前記圧力調整器23に連通されるとともに下流側端部が前記ガス燃料送給管3に嵌合固着されている。

[0040] 前記触媒33,34はそれぞれハニカム構造になっており、内筒31内に第1の触媒33を上流側に位置づけて直列に並べた状態で装填されている。これらの触媒33,34のうち上流側に位置する第1の触媒33は、本実施例ではCu-Hイオン交換ゼオライト系触媒で、前記第1の付臭剤を除去できるものである。

【0041】下流側に位置する第2の触媒34は、本実施例ではMn酸化物-セラミック系触媒である。この第2触媒34は、前記第1の付臭剤と、第2の付臭剤との両方を除去することが可能なものである。すなわち、本実施例の脱臭装置24は、1種類の脱臭剤しか除去することができない第1の触媒33を上流側に配置し、2種類の脱臭剤を除去することのできる第2の触媒34を下流側に配置したものである。内筒31と外筒32との間の空間は、エンジン冷却水が循環されるように構成されている。すなわち、第1及び第2の触媒33、34はエンジン冷却水によって外周部側からその全周にわたって冷却されることになる。ここで、ガスエンジン1の冷却系の構成について説明する。

【0042】ガスエンジン1が運転されているときには、ラジエータ35によって冷却された、あるいは冷媒との熱交換器である二重管熱交換器90によって冷却されたエンジン冷却水は先ず脱臭装置24に流され、この脱臭装置24を冷却した後に冷却水ポンプ36によってシリンダ4内の冷却水通路4aに供給される。そして、シリンダ4を冷却した後にサーモスタット37に送られる。このとき、エンジン冷却水は、予め定めた温度より低いときには前記冷却水ポンプ36の吸込口に戻され、予め定めた温度以上のときには前記排気熱交換器5a内の冷却通路に送られてからリニア三方弁91において分岐あるいは切替えられて、ラジエータ35の入口あるいはラジエータ35の入口及び二重管熱交換器90に戻るようになっている。

【0043】すなわち、エンジン冷却水は、エンジン冷却水温度がサーモスタット37での設定温度に達するまではガスエンジン1内を循環し、設定温度以上になったときにはラジエータ35→脱臭装置24→冷却水ポンプ36→シリンダ4内→サーモスタット37→排気熱交換器5a→リニア三方弁91→ラジエータ35あるいは→二重管熱交換器90という循環経路を辿るようになる。なお、リニア三方弁91は、凝縮器14あるいは蒸発器16の負荷が増大する程、二重管熱交換器90へより多くの温水を流す一方、ラジエータ35への温水量をより減らすように調整する。

【0044】このように構成された脱臭装置24を備えると、ガス元栓22及び圧力調整器23を介して供給さ

れたガス燃料に含まれている2種類の付臭剤は、脱臭装置24を通るときに触媒33,34によって略除去されることになる。すなわち、図6に示すように、上流側の第1の触媒33を通るときに主として第1の付臭剤の略全てが除去され、第2の触媒34を通るときに第1の付臭剤の残り分と、第2の付臭剤の全てが除去される。

【0045】このように付臭剤の全量が除去されたガス燃料は、ミキサー102において空気と混合される。具体的には、吸気通路100を通り、サイレンサ機能付きエアクリーナ101によって清浄された空気と、燃料ガ 10スノズル102bから噴射されたガス燃料とが、ベンチュリー部102aで混合される。この混合ガスは、スロットル弁102cによって流量を調節された後、吸気通路103を通り、吸気ポート104からガスエンジン1のシリンダ4内に流入する。シリンダ4内で燃焼した混合ガスは、排気ガスとして排気管5に排出される。

【0046】燃焼時にシリンダ4とピストン7との間を吹き抜けたプローバイガス(図中矢印Lで示す)は、触媒33,34を設けないときにはCO2,CO,H2O,NO1,潤滑油のミスト等の他にSO1が含まれている 20が、本実施例のように触媒を付臭剤の種類に対応させて直列に配置するとSO1成分はきわめて微量に抑えられるようになる。したがって、クランク室内で酸化物が生成され難くなるので、オイルパン10に溜められた潤滑油中に酸化物が溶け込んで潤滑先が腐食されるのを確実に防ぐことができる。

【0047】また、エンジン運転中は第1及び第1の触媒33,34はエンジン冷却水によって外周部から冷却されることになるので、ガスエンジン1の熱や反応熱によって温度が上昇することが抑えられる。このため、付30臭剤を除去する能率が低下することはない。なお、前記実施例ではガス燃料通路に2種類の触媒を直列に介在させた例について示したが、図7に示すようにガス燃料通路を並列に設けて一方に触媒を配置する構成を採ることもできる。図7はガス燃料通路の他の例を示す構成図で、同図において前記図5で説明したものと同一もしくは同等部材については、同一符号を付し詳細な説明は省略する。

【0048】図7において、符号41は副燃料通路で、この副燃料通路41は脱臭装置24が介装されたガス燃 40料通路と並列に設けられており、脱臭装置24の上流側と下流側とに連通されている。そして、この副燃料通路41には、ガス燃料の流量が脱臭装置24側のガス燃料通路より少なくなるように絞り42が介装されている。なお、流量を低く抑えるに当たっては、絞り42の他に開閉弁を採用することもできる。

【0049】この実施例では完全には臭気成分を除去することはできないが、潤滑部の腐食を実用上問題のないレベルまで低下させることはできる。また、触媒を配置することにより、ガス燃料通路の流路抵抗が増大する

12

が、副燃料通路41により、この流路抵抗の軽減を図る ことができ、例えばエンジンの過渡応答性を向上させる ことができる。

【0050】また、前記各実施例では2種類の付臭剤に 対応できるように触媒を2種類設けた例を示したが、付 臭剤が3種類混合されたガス燃料を使用する場合には図 8及び図9に示すように構成する。

【0051】図8は3種類の触媒を直列に並べた他の実施例を示す構成図、図9はガスエンジン側の触媒のみを冷却可能に構成した他の実施例を示す構成図である。これらの図において前記図5及び図7で説明したものと同一もしくは同等部材については、同一符号を付し詳細な説明は省略する。図8において、符号51は第3の触媒で、この第3の触媒51はチオフェン系付臭剤を除去するものであり、メルカプタン系付臭剤用の第1の触媒33と、サルファイド系付臭剤用の第2の触媒34のさらに下流側に配置されている。なお、この第3の触媒51と第2の触媒34とは、第1の付臭剤及び第2の付臭剤の両方を除去することができるので、これらの配置は前後に入れ換えることが可能である。

【0052】このように構成すると、付臭剤としてメルカプタン系のものと、サルファイド系のものと、チオフェン系のものとの3種類が混合されたガス燃料を使用しても付臭剤の略全てをガスエンジン1に供給される以前に確実に除去することができる。

[0053] 図9において、符号52はチオフェン系付 臭剤及びサルファイド系付臭剤の両方を除去可能な触媒 である。この触媒52をメルカプタン系付臭剤用の第1 の触媒33の下流側に配置することによって、上記3種 類の付臭剤を除去することができる。

【0054】以上のように、少なくとも3種類の臭気成分を含有するガス燃料をガスエンジンに導く前に、前記臭気成分のうち少なくとも1種類の臭気成分を除去可能な触媒を、前記臭気成分の種類に応じて複数用いることにより、前記3種類の臭気成分の全てを除去するように脱臭方法・装置を構成してもよい。また、この図9に示す装置は、ガス燃料通路の下流側であってガスエンジン1に近い方の触媒52のみが冷却装置53によって冷却される構造になっている。冷却装置53は図5に示したものと同等に構成され、ラジエータ35で冷却されたエンジン冷却水を冷却水ポンプ36によって触媒52に流して循環させる構造になっている。なお、図示していないが、ガスエンジン1の冷却水通路もこの冷却装置53によってエンジン冷却水が供給される。

【0055】図10は、本発明に係る脱臭装置を採用したガスエンジン式空調装置の別の実施例を示す構成図である。前記実施例と異なり、この実施例においては、触媒33、34によって付臭剤が除去されたガス燃料は、噴射ノズル開閉制御弁107に制御され、噴射ノズル106から直接シリンダ4内に噴射される。一方、空気は、

スロットル弁105によって流量を調節され、吸気ポート104からシリンダ4内に流入する。ガス燃料と空気とは、シリンダ4内で混合され、燃焼することとなる。

【0056】本実施例のように、空気と燃料ガスとをそれぞれ独立してシリンダに導くようにして、燃料ガスをシリンダへ供給する燃料通路に、臭気成分を除去可能な触媒を配置することにより、空気と燃料ガスとの混合気の通路に触媒を配置する場合よりも、効率良く付臭剤を除去することができる。

#### [0057]

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、これらの実施例は本発明の範囲を何等限定するものではない。

【0058】(実施例1) 比表面積が80M²/gであり、ハニカム構造となっている第1のMn酸化物ーセラミック系触媒(堺化学工業製,SAP-1)と、比表面積が150M²/gであり、ハニカム構造となっている第2のMn酸化物ーセラミック系触媒(堺化学工業製,SAP-10)とを用い、第1のMn酸化物ーセラミック系触媒がガス燃料の流れ方向上流側となるように、図1に 20おける脱臭装置24に示されるような構造の脱臭装置を作製した。燃料ガスとして、tープチルメルカプタンを1.0ppm、ジメチルスルフィドを0.5ppm含有するLPGを用い、前記脱臭装置内を通過させた。そのときの触媒の温度は30℃であり、SV値は5×10³H⁻¹であった。脱臭装置通過後の燃料ガス中のtープチルメルカプタン及\*

14\*びジメチルスルフィドの濃度をガスクロマトグラフィー により測定した。結果を表1に示す。

【0059】(実施例2)ハニカム構造となっているCuーHイオン交換ゼオライト系触媒(新日本製鉄製,HCYZ)と、比表面積が150M²/gであり、ハニカム構造となっているMn酸化物ーセラミック系触媒(堺化学工業製,SAP-10)とを用い、CuーHイオン交換ゼオライト系触媒がガス燃料の流れ方向上流側となるように、図1における脱臭装置24に示されるような構造の脱臭装置を作製した。燃料ガスとして、tープチルメルカプタンを1.0ppm、ジメチルスルフィドを0.5ppm含有する都市ガス13Aを用い、前記脱臭装置内を通過させた。そのときの触媒の温度は30℃であり、SV値は1×10<sup>4</sup> H<sup>-1</sup>であった。脱臭装置通過後の燃料ガス中のtープチルメルカプタン及びジメチルスルフィドの濃度をガスクロマトグラフィーににより測定した。結果を表1に示す。

【0060】(比較例1)比表面積が150M<sup>2</sup>/gであり、ハニカム構造となっているMn酸化物-セラミック系触媒(堺化学工業製,SAP-10)のみを用い、実施例1と同様にしてLPGを通過させた。脱臭装置通過後の燃料ガス中のt-プチルメルカプタン及びジメチルスルフィドの濃度を測定した結果を表1に示す。

[0061]

【表1】

	実施例1		実施例 2		比較例 1	
	処理前	処理後	処理前	処理後	处理前	処理後
tーブチルメルカブチン (ppm)	1. 0	0	1.0	0	1.0	0
ヺょチルフルフィド (ppm)	0, 5	0	0, 5	0	0.5	0.5

【0062】表1から明らかなように、複数の種類の触媒を用いることにより、燃料ガス中の付臭剤を完全に除去することができる。

### [0063]

【発明の効果】本発明によれば、ガス燃料中の臭気成分を除去できるため、ガスエンジン中に酸化物が生成されるのを防ぐことができ、したがって、燃焼室や排気経路及び潤滑部の腐食を抑え、エンジンの耐久性を向上させ 40 ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施例による脱臭方法を示すフローチャートである。

【図2】本発明の第2の実施例による脱臭方法を示すフローチャートである。

【図3】本発明の第3の実施例による脱臭方法を示すフローチャートである。

【図4】本発明の第4の実施例による脱臭方法を示すフローチャートである。

【図 5】本発明に係る脱臭装置を採用したガスエンジン 式空調装置の一実施例を示す構成図である。

【図6】付臭剤が除去される様子を示すグラフである。

【図7】ガス燃料通路の他の例を示す構成図である。

【図8】3種類の触媒を直列に並べた他の実施例を示す 構成図である。

【図9】ガスエンジン側の触媒のみを冷却可能に構成した他の実施例を示す構成図である。

【図10】本発明に係る脱臭装置を採用したガスエンジン式空調装置の別の実施例を示す構成図である。

#### 【符号の説明】

1…ガスエンジン

3…ガス燃料送給管

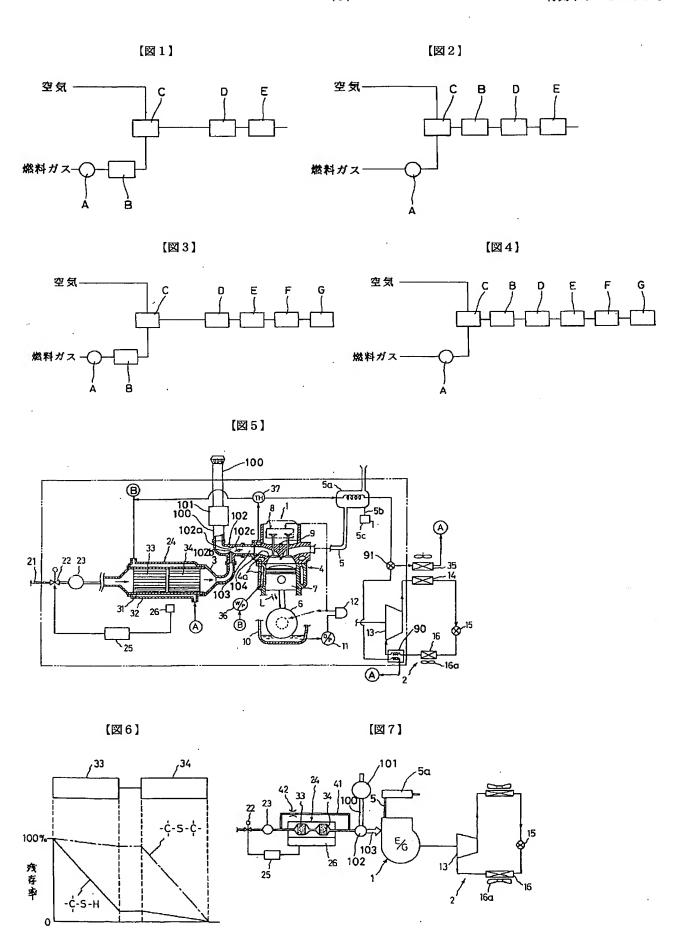
24…脱臭装置

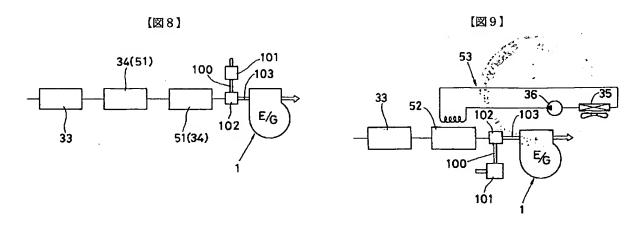
33…第1の触媒

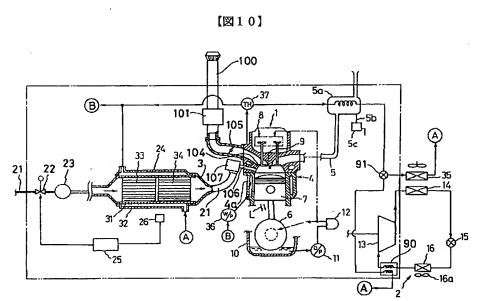
34…第2の触媒

51…第3の触媒

50 52…チオフェン系・サルファイド系付臭剤用触媒







-- .